

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **88420039.5**

(61) Int. Cl.⁴: **C 14 C 1/08**
C 14 C 3/00

(22) Date de dépôt: **10.02.88**

(30) Priorité: **11.02.87 FR 8702035**

(43) Date de publication de la demande:
07.09.88 Bulletin 88/36

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(71) Demandeur: **CENTRE TECHNIQUE CUIR CHAUSSURE**
MAROQUINERIE
9, avenue Jules Carteret
F-69007 Lyon (FR)

(72) Inventeur: **Gavend, Gérard**
"Les Satellites" 5 rue Longefer
F-69008 Lyon (FR)

Vuillermet, Bernard
l'Orée 25 A rue de Montribloud
F-69009 Lyon (FR)

Haran, Raymond
Ondes
F-31330 Grenade (FR)

Gervais, Michèle
52 rue Santos Dumont
F-31400 Toulouse (FR)

Pore, Jean
"Les Tilleuls" 147 rue de Bellevue
F-91330 Yerres (FR)

(74) Mandataire: **Maureau, Philippe et al**
Cabinet Germain & Maureau Le Britannia - Tour C 20, bld
Eugène Déruelle Boîte Postale 3011
F-69392 Lyon Cédex 03 (FR)

(54) **Peaux biologiquement stabilisées et non tannées et procédé d'obtention de ces peaux.**

(57) Ces peaux, totalement exemptes de chrome, présentent une teneur en humidité se situant entre 15 et 20 %, une teneur maximum en matières minérales de 10 ± 2 %, une teneur en oxyde d'aluminium de $0,7 \pm 0,2$ %, une teneur en dérivés acryliques d'environ 2 %.

Leur pH se situe aux environs de 4,0 et leur taux de substance dermique se situe à environ 85 ± 3 %.

Elles sont capables de se remouiller en moins d'une heure.

Leur procédé d'obtention, du type consistant à soumettre les peaux totalement décaulées et confitées à un traitement de picklage en présence de résine acrylique, puis, après repos, à un traitement de prêtannage à l'aide de sels d'aluminium, est caractérisé en ce que l'on introduit dans une phase quelconque du traitement un agent chimique facilitant le remouillage et permettant à la peau de conserver, après séchage, une humidité résiduelle voisine de 20 % et en ce que l'on soumet la peau ainsi traitée à un séchage.

Cet agent chimique est choisi dans le groupe constitué par les polyalcools, les condensats d'alcools gras sur oxyde d'éthylène et les condensats d'alkyl-phénols sur oxyde d'éthylène.

EP 0 281 486 A1

Description

PEAUX BIOLOGIQUEMENT STABILISEES ET NON TANNEES ET PROCEDE D'OBTENTION DE CES PEAUX

La présente invention concerne des peaux biologiquement stabilisées et non tannées ainsi que le procédé d'obtention de ces peaux.

On sait que les peaux, et notamment les peaux pour mégisserie, sont actuellement commercialisées sous différentes formes selon leur état d'élaboration.

C'est ainsi que ces peaux peuvent être livrées à l'état brut, ayant subi un simple traitement destiné à empêcher ou à arrêter le développement microbien (salage, salage et séchage, séchage...). Elles peuvent être livrées à l'état picklé, c'est-à-dire après avoir subi une simple préparation par traitement avec une solution d'acide fort en présence de sel, ou encore après avoir été tannées au chrome (traitement wet-blue) ou autrement ; enfin, les peaux peuvent être livrées à l'état semi-ouvré (stain) ou à l'état fini.

Un des problèmes importants qui se pose à l'heure actuelle à l'industrie du cuir est de pouvoir détecter les défauts existant dans les peaux le plus tôt possible dans la filière de transformation en cuir, de façon à permettre une meilleure orientation des peaux, selon leur qualité et les besoins du marché. Cette information est également indispensable aux spécialistes des différents stades de préparation pour leur permettre de modifier éventuellement leur mode de traitement.

Or, à chaque état et à chaque forme de présentation est associé un ensemble d'avantages et d'inconvénients. En règle générale, toute orientation de l'état brut vers l'état fini s'accompagne d'une amélioration des possibilités d'appréciation de la qualité du matériau, d'une augmentation de sa stabilité et de sa durée de vie, d'une optimisation du bilan matière en fabrication ; en contrepartie, le champ de diversification devient de plus en plus étroit.

Les principaux avantages et inconvénients liés aux états de présentation des cuirs et peaux les plus fréquemment commercialisés sont résumés de manière simplifiée dans le tableau ci-après :

	<u>Avantages</u>	<u>Inconvénients</u>
<u>PEAUX SECHES</u>	Transport Stockage et conservation	Difficulté de remouillage Accident sur fleur
<u>PEAUX SALEES</u>	Conservation Diversification	Pollution saline Irrégularité
<u>PEAUX PICKLEES</u>	Diversification Facilité de triage	Hydrolyse et fragilisation Transport
<u>WET BLUE</u>	Stabilité Report de pollution	Chrome irréversible Non remouillabilité Couleur de fond
<u>STAIN</u>	Pas de produits secondaires Transport Transparence du marché	Peu de possibilité de diversification Coût

C'est donc après le stade du picklage qu'il conviendrait de pouvoir disposer de peaux que l'on puisse orienter selon les besoins du marché, puisqu'à ce stade ces peaux n'ont pas subi de traitements chimiques irréversibles ; elles sont toutefois relativement fragiles.

On a déjà mis au point des peaux dénommées Blanc Stabilisé Humide (BSH) qui répondent en partie à ces exigences ; il s'agit de peaux qui ont été soumises à un traitement de prétannage en présence de sulfate

d'alumine après picklage en présence de résines acryliques.

Ces peaux humides de teinte claire renferment environ 60 % d'eau, de 1 à 10 % de matières minérales, moins de 1 % d'oxyde d'aluminium, le taux de substance dermique s'élevant à 85-90 %.

Le comportement au stockage de ces peaux est satisfaisant pour des durées pouvant atteindre six mois et plus.

Les peaux BSH présentent toutefois certains inconvénients tout spécialement du fait de leur teneur en eau important, qui les rend difficiles à manipuler et renchérit fortement leur transport.

On pourrait donc penser que la meilleure solution serait de soumettre les peaux BSH à un séchage, de façon à éliminer l'eau excédentaire. L'expérience a pourtant montré que l'on obtenait alors des peaux très rigides, même cassantes, type parchemins, donc difficiles à stocker. D'autre part, les peaux ainsi séchées étaient pratiquement impossibles à remouiller.

Il convenait donc de trouver un moyen de permettre à la peau séchée de conserver un taux d'humidité suffisant, que les essais ont montré devoir se situer entre 18 et 20 %, sans pour autant lui faire perdre les qualités communiquées aux peaux traitées Blanc Stabilisé Humide ; il convenait également, pour permettre à la peau séchée de s'intégrer facilement dans le cycle des fabrications postérieures, qu'elle soit susceptible de se remouiller facilement, dans un laps de temps raisonnable, qui doit être inférieur à une heure.

La Demanderesse a donc établi des critères de sélection des nombreux agents chimiques mouillants pour permettre de déterminer ceux qui étaient capables de satisfaire à ces exigences. Ces critères sont les suivants :

Ces agents doivent présenter une bonne stabilité dans une zone de pH allant de 2,5 à 4,5.

Ils doivent être compatibles tant avec les sels d'aluminium qu'avec les dérivés acryliques, utilisés, comme on le verra ci-après, dans les traitements spéciaux de picklage et de prétannage, ou tous autres utilisés dans ce but.

Ils doivent être capables d'exercer une action de solubilisation et de répartition des sels minéraux, de telle sorte qu'il ne se produise, au cours du séchage, aucune cristallisation sous fleur qui risquerait de communiquer à la peau un aspect granuleux.

Ils doivent être compatibles avec les produits utilisés ultérieurement pour le tannage, qu'il s'agisse de tannage végétal, de tannage mixte (végétal-synthétique) ou de tannage minéral (chrome, zirconium, titane).

Ils doivent permettre à la peau de conserver une humidité résiduelle suffisante lui communiquant la souplesse indispensable à la manipulation et au stockage tout en maintenant l'humidité structurelle de la fibre de collagène.

Ils doivent permettre un séchage facile de la peau, ainsi qu'un remouillage à cœur en moins d'une heure, la température de rétraction de la forme remouillée étant la plus élevée possible.

Leur présence ne doit pas constituer un obstacle à la réalisation, avant le remouillage, d'un traitement de dégraissage à sec, et l'aptitude au remouillage ne doit pas être modifiée par ce traitement de dégraissage. Enfin, leur prix doit être suffisamment faible pour ne pas modifier sensiblement le prix de la peau.

Une sélection effectuée parmi de nombreux produits, selon les critères ci-avant, a permis aux inventeurs de déterminer que les produits les plus performants se trouvaient dans le groupe constitué par les polyalcools, les condensats d'alcools gras sur oxyde d'éthylène et les condensats d'alkyl-phénols sur oxyde d'éthylène.

C'est ainsi que la présente invention concerne des peaux claires, biologiquement stabilisées et non tannées et que seront dénommées dans ce qui suit "Blanc Stabilisé Sec", qui sont caractérisées en ce que, totalement exemptes de chrome, elles présentent une teneur en humidité se situant entre 15 et 20 %, une teneur maximum en matières minérales de 1 à 12 %, une teneur en oxyde d'aluminium de $0,7 \pm 0,2$ %, une teneur éventuelle en dérivés acryliques de 2 %, en ce que leur pH se situe aux environs de 4,0, et en ce que leur taux de substance dermique se situe à environ 85 ± 3 %, et en ce qu'elles sont capables de se remouiller en moins d'une heure.

Cette dernière propriété, tout à fait décisive pour permettre aux peaux selon l'invention, de subir, même après une longue durée de stockage la suite des traitements classiques, et notamment le tannage, est obtenue grâce à la présence, dans le blanc stabilisé sec, d'une faible quantité des agents chimiques spécialement sélectionnés mentionnés ci-avant.

L'invention permet de disposer, après le stade du picklage où la peau est encore diversifiable mais relativement fragile, d'une peau que l'on peut qualifier de biologiquement conservée qui présente les avantages suivants :

- facilité de stockage et de transport, en raison notamment de sa faible teneur en humidité ;
 - inertie vis-à-vis du vieillissement,
 - coût de production raisonnable,
 - aptitude très large à la diversification (y compris fleur et croûte vers des destinations différentes) ;
 - meilleure intégration dans l'environnement (pollution des eaux diminuée et obtention de déchets solides non chromés) ;
 - aptitude à subir par la suite tous les traitements ultérieurs de tannage.
- L'invention a également pour objet un procédé d'obtention des peaux dites Blanc Stabilisé Sec décrites ci-avant.

Ce procédé est du type consistant à soumettre les peaux déchaulées à froid et confitées à un traitement de picklage éventuellement en présence de résine acrylique puis, après repos, à un traitement de prétannage à l'aide de sels d'aluminium et il est caractérisé en ce que l'on introduit, dans une phase quelconque du

traitement, un agent chimique facilitant le remouillage et permettant à la peau de conserver, après séchage, une humidité résiduelle voisine de 20 %, et en ce que l'on soumet la peau ainsi traitée à un séchage.

Selon un mode de réalisation de l'invention, l'agent chimique facilitant le remouillage est introduit dans l'étape de picklage.

5 Selon un autre mode de réalisation, ledit agent chimique est introduit dans l'étape de prétannage.

Selon un autre mode de réalisation, ledit agent chimique est déposé sur les peaux humide par tout procédé de pulvérisation, de projection ou d'enduction, côté chair et/ou côté fleur.

Alternativement, ledit agent chimique est introduit lors d'une étape ultérieure, après picklage et prétannage.

10 L'agent chimique facilitant le remouillage est choisi, comme précisé ci-avant, dans le groupe constitué par les polyalcools, les condensats d'alcools gras sur oxyde d'éthylène et les condensats d'alkyl-phénols sur oxyde d'éthylène.

15 Les inventeurs ont également déterminé qu'il était spécialement important, afin de permettre le remouillage et le dégraissage ultérieurs des peaux ainsi traitées, de leur incorporer un mélange de composé hygroscopique et d'émulsifiant ainsi qu'un cotensio-actif apte à favoriser la mise en micro-émulsion des graisses naturelles présentes dans la peau native, ceci afin d'en améliorer les qualités, la présentation et la valeur marchande.

20 C'est ainsi que, selon un mode de réalisation de la présente invention, on incorpore aux peaux une certaine quantité d'émulsifiant présentant une Balance hydrophile lipophile (H.L.B.) déterminée identique à la H.L.B. requise (R.H.L.B.) des matières grasses naturelles, avec addition d'un cotensio-actif en vue de permettre leur dispersion sous la forme de micro-émulsions lors des rinçages effectués à une température supérieure au point de fusion de ces matières grasses en présence de sels évitant le gonflement acide si nécessaire.

25 Outre le pouvoir émulsifiant des composés à activité de surface vis-à-vis des graisses dans des conditions opératoires d'acidité et/ou de salification, on communique ainsi aux peaux un bon pouvoir hygroscopique, des facilités de remouillage améliorées associées à des propriétés lubrifiantes, à des propriétés antifongiques et antibactériennes et à une absence de cristallisation.

Les proportions relatives préférentielles des composés à mettre en oeuvre sont les suivantes :

30 -Emulsifiant 30 à 70 %
-Produit hygroscopique 20 à 60 %
-Cotensio-actif 5 à 15 %
-Fongicide ou bactéricide 1 à 10 %
-Lubrifiant 5 à 15 %

Selon l'invention, les cotensio-actifs peuvent être définis comme des produits hydrophiles (alcools, glycols ou polyglycols, amines, aminoalcools par exemple) qui, ajoutés aux tensio-actifs, assurent l'obtention de micro-émulsions en augmentant leur H.L.B.

35 Les émulsifiants sont choisis parmi les composés oxyéthylénés résultant de la condensation d'oxyde d'éthylène ou d'oxyde de propylène sur les chaînes organiques, tels que octyl ou nonylphénol, polyols, alcools, à chaîne comprise entre C₈ et C₁₈, présentant une H.L.B. comprise entre 6 et 18 ou un mélange de deux ou plusieurs composés de ce type.

40 Le produit hygroscopique est choisi parmi les composés suivants : glycérol, polyglycérol, sorbitol, triméthylolpropane, polyéthylèneglycol seuls ou en mélange, sels alcalins ou alcalino-terreux hygroscopiques et déliquescents et notamment les chlorures de ce type.

Les fongicides et bactéricides sont de préférence des sels d'ammonium quaternaires tels que le chlorure de triméthyl cétyl ammonium ou tout autre sel de ce type alliant des propriétés antiseptiques à des propriétés mouillantes.

45 Enfin, le lubrifiant est avantageusement choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques de chaîne comprise entre C₁₅ et C₃₀.

Les mélanges de ces composés sont employés à raison de 0,5 à 6 % du poids des peaux en tripe, en fonction de leur nature, de l'état de sèche auquel on désire porter les peaux sous la forme blanc stabilisé sec ou dry-white, afin de permettre leur remouillage et/ou leur dégraissage dans les meilleures conditions.

50 Des compositions similaires peuvent d'ailleurs être ajoutées après remouillage sur les peaux, après vidange du bain pour permettre leur dégraissage, si les quantités mises en oeuvre lors de la préparation du B.S.S. étaient insuffisantes.

La présente invention sera mieux comprise et ses avantages ressortiront bien des exemples suivants qui l'illustrent sans nullement la limiter.

55 **Exemple 1 : Fabrication d'une peau Blanc Stabilisé Humide**

On part de petites peaux (ovins, caprins) déchaillées à fond et confitées (tranche incolore à la phénolphtaléine).

60 On les soumet ensuite à un traitement dans les bains suivants (les pourcentages sont calculés sur le poids tripe). Tous les traitements se font dans le même appareil.

Picklage : on traite d'abord dans un bain renfermant :

eau froide 25%
sel marin 5 %

Rotation 15 minutes.

65 On ajoute une résine acrylique type LEUKOTAN®, commercialisée par ROHM et HAAS, à raison de 1 %

(diluée dans 3 % d'eau)

Rotation 30 minutes

On ajoute 1,3 % d'acide sulfurique (dilué 1/10)

Rotation 45 minutes

On ajoute enfin 0,7 % de formiate de sodium

Rotation 3 heures

Le pH du bain est voisin de 3,2-3,3.

Stabilisation : on laisse reposer toute une nuit puis on ajoute 3,5 % de sulfate basique d'aluminium, 0,05 % d'un fongicide approprié, type BUSAN 30 L, commercialisé par BUCKMAN

Rotation 3 heures

Enfin, on ajuste le pH du bain aux environs de 4,2 à l'aide de deux fois 0,5 % de bicarbonate de sodium.

Onessore enfin la peau "Blanc Stabilisé Humide" ainsi obtenue, qui renferme environ 60 % d'eau, 7 à 10 % de matières minérales et moins de 1 % d'oxyde d'aluminium, le taux de substance dermique s'élevant à 85-90 % du poids sec.

Les peaux ainsi obtenues peuvent être facilement triées et peuvent être stockées au moins six mois avant d'être soumises aux traitements ultérieurs de tannage et de finition.

Il faut toutefois noter que la quantité d'eau élevée qu'elles renferment les alourdit fortement et qu'elles sont difficiles à manipuler et à transporter.

Un essai de séchage de la peau obtenue dans l'exemple 1 conduit à une peau rigide et cassante qui est très difficile à stocker par empilement et qui, par ailleurs, n'est pas remouillable facilement.

Les exemples suivants illustrent différents modes de fabrication de peaux Blanc Stabilisé Sec (B.S.S.) à partir de peaux B.S.H.

Exemple 2 Préparation de B.S.S., sans dégraissage préalable de la peau ; ce procédé est plus particulièrement destiné aux matières premières contenant peu de matières grasses naturelles et facilement remouillables (croûtes de veau ou de bovin, peau d'épaisseur maximum 0,8 mm).

On part de peaux déchaulées complètement et éventuellement confitées (réaction incolore à la phénolphthaléine).

On les soumet ensuite à un traitement dans le bain préparé comme suit (les quantités de produits ajoutés sont évaluées en pourcentage du poids en tripe) :

a) préparation d'un bain d'eau (température 5 à 20°C) dans un foulon, une coudreuse ou tous autres appareils normalement utilisés en tannerie-mégisserie dont le volume est compris entre 20 et 100 % de la valeur du poids des peaux en tripe.

Dans ce bain, on ajoute une quantité d'agents minéraux solubles permettant d'obtenir une force ionique adaptée aux conditions optimales de l'acidification ou picklage des peaux :

Chlorure ou sulfate de sodium

Chlorure ou sulfate de potassium

Chlorure de calcium

Mélange de sels acides, d'acides aromatiques ou aliphatiques. Agitation des peaux dans ce bain durant 10 à 30 minutes.

b) acidification progressive par additions successives de quantités d'acides minéraux ou organiques préalablement dilués (acides sulfurique, chlorydrique, acétique, formique) et de sels organiques solubles à caractère complexant (formiate de sodium, acétate de sodium, tartrate de sodium, citrate de sodium, sulfoptalate de sodium). Les quantités d'acides sont comprises, selon leur nature chimique, entre 0,5 et 5 % et celles d'agents complexants entre 0 et 10 %.

Les réactions entre les peaux et les produits chimiques incorporés dans le bain doivent permettre, après contact de 1 à 6 heures, d'obtenir des pH compris entre 2,0 et 4,0.

c) incorporation d'un agent de stabilisation à caractère faiblement tannant dont le constituant essentiel est un sel plus ou moins complexe résultant de la combinaison d'un acide minéral ou organique et d'aluminium.

Les quantités de produits de stabilisation mises en oeuvre ainsi que les conditions physicochimiques de la réaction (concentration, température, pH) doivent conduire à l'obtention d'un matériau stabilisé dont la température de rétraction est au minimum de 55°C et le pH situé entre 3,5 et 4,5.

Préparation

- Eau 16-18°C : 40 %

- Chlorure de sodium : 4 %

Rotation du foulon, 10 minutes

- Agent dispersant : 0,8 % (préparation acrylique) ou autres

Rotation du foulon, 20 minutes

- Acide sulfurique dilué 10 fois : 1 %

Rotation du foulon, 60 minutes

- Formiate de sodium : 0,6 %

Rotation du foulon, 4 heures

3,1 < pH bain < 3,3

- Sel complexe d'aluminium (contenant 10 % Al_2O_3 : 3 %)

5 Rotation du foulon, 3 heures pour fixation par correction du pH pour avoir une valeur de 4,3-4,4 à l'aide de bicarbonate de sodium.

Stockage sur chevalet, 24 heures

Essorage sous faible pression (5×10^5 Pa)

Cet essorage n'est toutefois pas indispensable : dans certains cas, la mise en pile ou un bon égouttage des peaux est suffisant.

10 A ce stade, on incorpore au matériau blanc stabilisé à l'état humide une préparation permettant à la fois un séchage sans effets secondaires du type migration de produits adjuvants ou recristallisations parasites, un excellent remouillage pour la peau remise en fabrication ultérieure et une préparation à l'opération de dégraissage indispensable à la réussite de la fabrication d'un cuir de qualité à partir du B.S.S.

La préparation contient un mélange :

15 - d'agents émulsifiants et mouillants du type non-ionique (produits d'oxyéthylation d'amines, d'amides, d'alkylphénols et d'alkylnaphtols, d'acides ou d'alcools gras) ;
- d'agents à caractère hygroscopique du type glycérol, glycol et/ou sorbitol ou d'alcools.

Recette de préparation

20 Octylphéneol à 12 Moles d'oxyde d'éthylène : 60 parties

Glycérol : 30 parties

Hexylèneglycol : 10 parties

25 Les peaux amenées à l'état de blanc stabilisé humide sont foulonnées pendant 15 minutes avec une quantité de 4 % calculée par rapport au poids de la marchandise à traiter avec la préparation ci-dessus. Elles sont ensuite stockées 24 heures puis séchées.

Exemple 3 : Préparation de B.S.S., sans dégraissage de la peau ; ce procédé est plus particulièrement destiné aux matières premières à teneur moyenne en matières grasses naturelles (3 à 6 %), (caprins, veaux, taurillons).

30 On part de peaux déchaulées complètement et éventuellement confitées (réaction incolore à la phénolphtaléine).

La déroulement des étapes a) et b) est identique à celui de l'exemple n° 2, de même que le déroulement de l'étape c).

35 Entre l'étape b) et l'étape c), et selon l'invention, on ajoute un composé de type huile de nourriture ou auxiliaire de nourriture à caractère cationique (dérivé hydroxyéthylé d'amines grasses) en quantités comprises entre 0,2 % et 1,5 %.

40 **Exemple 4 :** Préparation de B.S.S., sans dégraissage de la peau, plus particulièrement destinée aux matières premières à teneur élevée en matières grasses naturelles (supérieur à 6 %), (agneaux, moutons, métis, procins).

45 Dans ce cas, on opère en un premier temps de façon similaire à celle de l'exemple n° 2, jusqu'aux stades du stockage et de l'essorage. A ce niveau, on incorpore au matériau blanc stabilisé à l'état humide une préparation permettant à la fois un séchage sans effets secondaires du type migration de produits adjuvants ou recristallisations parasites, un excellent remouillage pour la peau remise en fabrication ultérieure et une préparation à l'opération de dégraissage indispensable à la réussite de la fabrication d'un cuir de qualité à partir du B.S.S.

La préparation renferme un mélange :

50 - d'agents émulsifiants ou mouillants du type non-ionique (produits d'oxyéthylation d'amines, d'amides, d'alkylphénols et d'alkylnaphtols, d'acides ou d'alcools gras) ;
- d'agents à caractère hygroscopique du type glycérol, glycol ou sorbitol ou d'alcools.

Dans le présent exemple, ce mélange est le suivant :

Octylphénol à 12 Moles d'oxyde d'éthylène : 60 parties

Glycérol : 30 parties

Butylglycol : 10 parties

55 Les peaux amenées à l'état de blanc stabilisé humide sont foulonnées avec une quantité de 4 % de ce mélange, calculée par rapport au poids de la marchandise à traiter avec la préparation ci-dessus décrite, durant 15 minutes. Elles sont ensuite stockées 24 heures puis séchées comme dans l'exemple n° 2.

60 **Exemple 5 :** Préparation de B.S.S., avec dégraissage préalable de la peau, plus particulièrement destinée aux matières premières à teneur élevée en matières grasses naturelles.

Stade de départ

65 On part de peaux déchaulées complètement et, éventuellement, confitées (réaction incolore à la phénolphtaléine).

Les peaux sont tout d'abord foulonnées dans un bain tempéré contenant un émulateur et un solvant des

matières grasses naturelles ou une préparation commerciale dont la composition est obtenue à partir de ces agents de base.

Pour des origines particulièrement grasses, le dégraissage s'effectue en deux, voire même trois étapes successives entrecoupées de rinçages.

Les peaux humides dégraissées sont alors égouttées puis on enchaîne selon un mode opératoire du type de celui de l'exemple n° 2.

Exemple 6 : Préparation de B.S.S., avec dégraissage préalable de la peau, plus particulièrement destinée aux matières premières à teneur élevée en matières grasses naturelles.

Stade de départ

On part de peaux déchaulées complètement et, éventuellement, confitées (réaction incolore à la phénolphthaléine).

Les peaux sont tout d'abord foulonnées dans un bain tempéré contenant un émulateur et un solvant des matières grasses naturelles ou une préparation commerciale dont la composition est obtenue à partir de ces agents de base.

Pour des origines particulièrement grasses, le dégraissage s'effectue en deux, voire même trois étapes successives entrecoupées de rinçages.

Les peaux humides dégraissées sont alors égouttées.

Puis les peaux subissent l'opération de picklage et de prétannage ; à ce stade, le bain est vidé. Sur ces peaux bien égouttées, on introduit alors 3 à 4 % (en fonction de la teneur en matières grasses des peaux) d'une préparation renfermant un mélange d'émulsifiants de type non ionique (produits d'oxyéthylénation d'amines, d'amides, d'alkylphénols, et/ou d'alkylnaphtols, d'acides gras ou d'alcools gras) et de contensio-actifs (amino-alcools, alcools, glycols).

Dans le présent exemple, le mélange est le suivant :

Alkylphénol à 10 Moles d'oxyde d'éthylène 95 parties

Butanol 5 parties

Après agitation de trente minutes, on effectue deux rinçages successifs des peaux, à l'eau chaude ou à la saumure, (30 à 45°C) : 50 à 100 % du poids des peaux pendant trente à quarante-cinq minutes.

Après dégraissage, le bain est vidé et l'on applique sur les peaux la préparation utilisée dans l'exemple 4, en utilisant 2 à 3 % seulement de la composition décrite. Les peaux sont ensuite stockées et séchées selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 2.

Les peaux B.S.S. obtenues par mise en oeuvre des procédés décrits dans les exemples 2 à 6 conservent un taux d'humidité d'environ 18 à 20 % qui leur permet de s'intégrer facilement dans le cycle des fabrications postérieures. Elles se remouillent facilement en moins d'une heure. On dispose donc, après le stade du picklage, d'une peau biologiquement conservée, avec tous les avantages décrits ci-avant.

Le procédé selon l'invention s'applique à la préparation des B.S.H. et B.S.S. de toutes peaux épilées ou non, telles bovins, ovins, caprins, porcs, reptiles, oiseaux, poissons, batraciens, sauvagines.

Revendications

1- Peaux claires biologiquement stabilisées et non tannées, caractérisées en ce que, totalement exemptes de chrome, elles présentent une teneur en humidité se situant entre 15 et 20 %, une teneur maximum en matières minérales de 1 à 12 %, une teneur en oxyde d'aluminium de $0,7 \pm 0,2$ %, en ce que leur pH se situe aux environs de 4,0, en ce que leur taux de substance dermique se situe à environ 85 ± 3 % et en ce qu'elles sont capables de se remouiller en moins d'une heure.

2- Peaux selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'elles renferment une teneur en dérivés acryliques d'environ 2 %.

3- Peaux selon la revendication 1 et la revendication 2, caractérisées en ce qu'elles renferment une faible quantité d'un produit choisi dans le groupe constitué par les polyalcools, les condensats d'alcools gras sur oxyde d'éthylène et les condensats d'alkyl-phénols sur oxyde d'éthylène.

4- Procédé d'obtention des peaux selon l'une des revendications 1 à 3 du type consistant à soumettre les peaux totalement déchaulées et confitées à un traitement de picklage éventuellement en présence de résine acrylique, puis après repos, à un traitement de prétannage à l'aide de sels d'aluminium, caractérisé en ce que l'on introduit dans une phase quelconque du traitement un agent chimique facilitant le remouillage et permettant à la peau de conserver, après séchage, une humidité résiduelle voisine de 20 %, et en ce que l'on soumet la peau ainsi traitée à un séchage.

5- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'agent chimique facilitant le remouillage est introduit dans l'étape de picklage.

6- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'agent chimique facilitant le remouillage est introduit dans l'étape de prétannage.

7- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'agent chimique facilitant le remouillage est introduit lors d'une étape ultérieure du procédé, après picklage et prétannage.

8- Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisé en ce que l'agent chimique facilitant le remouillage est choisi dans le groupe constitué par les polyalcools, les condensats d'alcools gras sur oxyde d'éthylène et les condensats d'alkyl-phénols sur oxyde d'éthylène.

9- Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, caractérisé en ce que l'agent chimique facilitant le remouillage est introduit dans une phase du traitement à raison de 1 à 10 % en poids.

10- Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 9, caractérisé en ce qu'il consiste à incorporer aux peaux une certaine quantité d'émulsifiant présentant une Balance hydrophile lipophile (H.L.B.) déterminée identique à la H.B.B. requise (R.H.L.B.) des matières grasses naturelles, avec addition d'un cotensio-actif en vue de permettre leur dispersion sous la forme de micro-émulsions lors des rinçages effectués à une température supérieure au point de fusion de ces matières grasses en présence de sels évitant le gonflement acide si nécessaire.

11- Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que les proportions relatives des composés à mettre en oeuvre sont les suivantes :

- Emulsifiant 30 à 70 %
- Produit hygroscopique 20 à 60 %
- Contensio-actifs 5 à 15 %
- Fongicide ou bactéricide 1 à 10 %
- Lubricant 5 à 15 %.

12- Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que les émulsifiants sont choisis parmi les composés oxyéthylénés résultat de la condensation d'oxyde d'éthylène ou d'oxyde de propylène sur les chaînes organiques, tels que octyl ou nonylphénol, polyols, alcools, à chaîne comprise entre C₈ et C₁₈, présentant une H.L.B. comprise entre 6 et 18 ou un mélange de deux ou plusieurs composés de ce type.

13- Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le produit hygroscopique est choisi parmi les composés suivants : glycérol, polyglycérol, sorbitol, triméthylolpropane, polyéthylèneglycol seuls ou en mélange, sels alcalins ou alcalino-terreux hygroscopiques et déliquescents.

14- Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le contensio-actif est choisi parmi les alcools, les amines, les glycols, les aminoalcools.

15- Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le produit fongicide et bactéricide est choisi parmi les sels d'ammonium quaternaire du type chlorure de triméthylcétylammonium.

16- Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le lubrifiant est choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques de chaîne comprise entre C₁₅ et C₃₀.

17- Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 16, caractérisé en ce que le mélange des différents composés est introduit à raison de 0,5 à 6 % en poids du poids des peaux en tripe.

18- Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 17 dégraissage des peaux picklées et/ou prêtannées avec rinçage à la saumure ou à l'eau chaude à une température supérieure à 20°C.

19- Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 18 à toutes peaux épilées ou non, telles que bovins, ovins, caprins, porcs, reptiles, oiseaux, poissons, batraciens, sauvagines.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 88 42 0039

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A	LEDER, vol. 36, no. 10, octobre 1985, pages 170-175, Darmstadt, DE; L. TONIGOLD et al.: "Herstellung von Wet White durch eine Aluminiumgerbung und deren anschliessende Weiterverarbeitung" ---		C 14 C 1/08 C 14 C 3/00
A	GB-A- 620 783 (J. BURCHILL et al.) ---		
A	FR-A-1 415 763 (PROGIL) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 14 C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 19-05-1988	Examineur GIRARD Y.A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Consommation
et Corporations Canada

Consumer and
Corporate Affairs Canada

Bureau des brevets

Patent Office

Ottawa, Canada
K1A 0C9

(11) (C)	1,299,822
(21)	557,913
(22)	1988/02/02
(45)	1992/05/05
(52)	8-53

(51) CL.INTL.⁵ C14C-1/08; C14C-3/00

(19) (CA) **BREVET CANADIEN** (12)

(54) Peaux biologiquement stabilisées et non tannées et
procédé d'obtention de ces peaux

(72) Gavend, Gérard , France
Vulliermet, Bernard , France
Haran, Raymond , France
Gervais, Michèle , France
Pore, Jean , France

(73) Centre Technique Cuir Chaussure Maroquinerie , France

(30) (FR) France 87 02 035 1987/02/11

(57) 25 Revendications

AUCUN DESSIN

Canada

CCA 3254 (10-89) 41

7,002,6/12

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PRECIS DE LA DIVULGATION:

L'invention concerne des peaux biologiquement stabilisées et non tannées, lesquelles peuvent subir, même après un long stockage, une suite de traitements classiques incluant notamment le tannage. Ces peaux, totalement exemptes de chrome, présentent une teneur en humidité se situant entre 15 et 20%, une teneur maximum en matière minérales de $10 \pm 2\%$, une teneur en oxyde d'aluminium de $0,7 \pm 0,2\%$, une teneur en dérivés acryliques d'environ 2%. Leur pH se situe aux environs de 4,0 et leur taux de substance dermique se situe à environ $85 \pm 3\%$. Elle sont en outre capables de se remouiller en moins d'une heure. Leur procédé d'obtention, du type consistant à soumettre les peaux totalement déchaulées et confitées à un traitement de picklage en présence de résine acrylique, puis, après repos, à un traitement de prétannage à l'aide de sels d'aluminium, est caractérisé en ce que l'on introduit dans une phase quelconque du traitement un agent chimique facilitant le remouillage et permettant à la peau de conserver, après séchage, une humidité résiduelle voisine de 20% et en ce que l'on soumet la peau ainsi traitée à un séchage. L'agent chimique est choisi dans le groupe constitué par les polyalcools, les condensats d'alcools gras sur oxyde d'éthylène et les condensats d'alkyl-phénols sur oxyde d'éthylène.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

La présente invention concerne des peaux biologiquement stabilisées et non tannées ainsi que le procédé d'obtention de ces peaux.

On sait que les peaux, et notamment les peaux pour mégisserie, sont actuellement commercialisées sous différentes formes selon leur état d'élaboration.

C'est ainsi que ces peaux peuvent être livrées à l'état brut, ayant subi un simple traitement destiné à empêcher ou à arrêter le développement microbien (salage, salage et séchage, séchage...). Elles peuvent être livrées à l'état picklé, c'est-à-dire après avoir subi une simple préparation par traitement avec une solution d'acide fort en présence de sel, ou encore après avoir été tannées au chrome (traitement wet-blue) ou autrement ; enfin, les peaux peuvent être livrées à l'état semi-ouvré (stain) ou à l'état fini.

Un des problèmes importants qui se pose à l'heure actuelle à l'industrie du cuir est de pouvoir détecter les défauts existant dans les peaux le plus tôt possible dans la filière de transformation en cuir, de façon à permettre une meilleure orientation des peaux, selon leur qualité et les besoins du marché. Cette information est également indispensable aux spécialistes des différents stades de préparation pour leur permettre de modifier éventuellement leur mode de traitement.

Or, à chaque état et à chaque forme de présentation est associé un ensemble d'avantages et d'inconvénients. En règle générale, toute orientation de l'état brut vers l'état fini s'accompagne d'une amélioration des possibilités d'appréciation de la qualité du matériau, d'une augmentation de sa stabilité et de sa durée de vie, d'une optimisation du bilan matière en fabrication ; en contrepartie, le champ de diversification devient de plus en plus étroit.

Les principaux avantages et inconvénients liés aux états de présentation des cuirs et peaux les plus fréquemment commercialisés sont résumés de manière simplifiée dans le tableau ci-après :



THIS PAGE BLANK (USPTO)

	<u>Avantages</u>	<u>Inconvénients</u>
5 <u>PEAUX SECHES</u>	Transport Stockage et conservation	Difficulté de remouillage Accident sur fleur
<u>PEAUX SALEES</u>	Conservation Diversification	Pollution saline Irrégularité
10 <u>PEAUX PICKLEES</u>	Diversification Facilité de triage	Hydrolyse et fragilisation Transport
<u>WET BLUE</u>	Stabilité Report de pollution	Chrome irréversible Non remouillabilité Couleur de fond
15 <u>STAIN</u>	Pas de produits secondaires Transport Transparence du marché	Peu de possibilité de diversification Coût

20 C'est donc après le stade du picklage qu'il conviendrait de pouvoir disposer de peaux que l'on puisse orienter selon les besoins du marché, puisqu'à ce stade ces peaux n'ont pas subi de traitements chimiques irréversibles ; elles sont toutefois relativement fragiles.

25 On a déjà mis au point des peaux dénommées Blanc Stabilisé Humide (BSH) qui répondent en partie à ces exigences ; il s'agit de peaux qui ont été soumises à un traitement de prétannage en présence de sulfate d'alumine après picklage en présence de résines acryliques.

Ces peaux humides de teinte claire renferment environ 60 % d'eau, de 1 à 10 % de matières minérales, moins de 1 % d'oxyde d'aluminium, le taux de substance dermique s'élevant à 85-90 %.

30 Le comportement au stockage de ces peaux est satisfaisant pour des

THIS PAGE BLANK (USPTO)

durées pouvant atteindre six mois et plus.

Les peaux BSH présentent toutefois certains inconvénients tout spécialement du fait de leur teneur en eau importante, qui les rend difficiles à manipuler et renchérit fortement leur transport.

5 On pourrait donc penser que la meilleure solution serait de soumettre les peaux BSH à un séchage, de façon à éliminer l'eau excédentaire. L'expérience a pourtant montré que l'on obtenait alors des peaux très rigides, même cassantes, type parchemins, donc difficiles à stocker. D'autre part, les peaux ainsi séchées étaient pratiquement impossibles à remouiller.

10 Il convenait donc de trouver un moyen de permettre à la peau séchée de conserver un taux d'humidité suffisant, que les essais ont montré devoir se situer entre 18 et 20 %, sans pour autant lui faire perdre les qualités communiquées aux peaux traitées Blanc Stabilisé Humide ; il convenait également, pour permettre à la peau séchée de s'intégrer facilement dans le cycle des fabrications postérieures, qu'elle soit susceptible de se remouiller facilement, dans un laps de temps raisonnable, qui doit être inférieur à une heure.

La Demanderesse a donc établi des critères de sélection des nombreux agents chimiques mouillants pour permettre de déterminer ceux qui étaient capables de satisfaire à ces exigences. Ces critères sont les suivants :

20 Ces agents doivent présenter une bonne stabilité dans une zone de pH allant de 2,5 à 4,5.

Ils doivent être compatibles tant avec les sels d'aluminium qu'avec les dérivés acryliques, utilisés, comme on le verra ci-après, dans les traitements spéciaux de picklage et de prétannage, ou tous autres utilisés dans ce but.

25 Ils doivent être capables d'exercer une action de solubilisation et de répartition des sels minéraux, de telle sorte qu'il ne se produise, au cours du séchage, aucune cristallisation sous fleur qui risquerait de communiquer à la peau un aspect granuleux.

30 Ils doivent être compatibles avec les produits utilisés ultérieurement pour le tannage, qu'il s'agisse de tannage végétal, de tannage mixte (végétal-synthétique) ou de tannage minéral (chrome, zirconium, titane).

Ils doivent permettre à la peau de conserver une humidité résiduelle suffisante lui communiquant la souplesse indispensable à la manipulation et au stockage tout en maintenant l'humidité structurelle de la fibre de collagène.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Ils doivent permettre un séchage facile de la peau, ainsi qu'un remouillage à coeur en moins d'une heure, la température de rétraction de la forme remouillée étant la plus élevée possible.

Leur présence ne doit pas constituer un obstacle à la réalisation, avant le remouillage, d'un traitement de dégraissage à sec, et l'aptitude au remouillage ne doit pas être modifiée par ce traitement de dégraissage.

Enfin, leur prix doit être suffisamment faible pour ne pas modifier sensiblement le prix de la peau.

Une sélection effectuée parmi de nombreux produits, selon les critères ci-avant, a permis aux inventeurs de déterminer que les produits les plus performants se trouvaient dans le groupe constitué par les polyalcools, les condensats d'alcools gras sur oxyde d'éthylène et les condensats d'alkyl-phénols sur oxyde d'éthylène.

C'est ainsi que la présente invention concerne des peaux claires, biologiquement stabilisées et non tannées et qui seront dénommées dans ce qui suit "Blanc Stabilisé Sec", qui sont caractérisées en ce que, totalement exemptes de chrome, elles présentent une teneur en humidité se situant entre 15 et 20 %, une teneur maximum en matières minérales de 1 à 12 %, une teneur en oxyde d'aluminium de $0,7 \pm 0,2$ %, une teneur éventuelle en dérivés acryliques de 2 %, en ce que leur pH se situe aux environs de 4,0, et en ce que leur taux de substance dermique se situe à environ 85 ± 3 %. et en ce qu'elles sont capables de se remouiller en moins d'une heure.

Cette dernière propriété, tout à fait décisive pour permettre aux peaux selon l'invention, de subir, même après une longue durée de stockage la suite des traitements classiques, et notamment le tannage, est obtenue grâce à la présence, dans le blanc stabilisé sec, d'une faible quantité des agents chimiques spécialement sélectionnés mentionnés ci-avant.

L'invention permet de disposer, après le stade du picklage où la peau est encore diversifiable mais relativement fragile, d'une peau que l'on peut qualifier de biologiquement conservée qui présente les avantages suivants :

- facilité de stockage et de transport, en raison notamment de sa faible teneur en humidité ;
- inertie vis-à-vis du vieillissement,
- coût de production raisonnable,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- aptitude très large à la diversification (y compris fleur et croûte vers des destinations différentes) ;

- meilleure intégration dans l'environnement (pollution des eaux diminuée et obtention de déchets solides non chromés) ;

5 - aptitude à subir par la suite tous les traitements ultérieurs de tannage.

L'invention a également pour objet un procédé d'obtention des peaux dites Blanc Stabilisé Sec décrites ci-avant.

10 Ce procédé est du type consistant à soumettre les peaux déchaulées à froid et confitées à un traitement de picklage éventuellement en présence de résine acrylique puis, après repos, à un traitement de prétannage à l'aide de sels d'aluminium et il est caractérisé en ce que l'on introduit, dans une phase quelconque du traitement, un agent chimique facilitant le remouillage et permettant à la peau de conserver, après séchage, une humidité résiduelle voisine de
15 20 %, et en ce que l'on soumet la peau ainsi traitée à un séchage.

Selon un mode de réalisation de l'invention, l'agent chimique facilitant le remouillage est introduit dans l'étape de picklage.

Selon un autre mode de réalisation, ledit agent chimique est introduit dans l'étape de prétannage.

20 Selon un autre mode de réalisation, ledit agent chimique est déposé sur les peaux humide par tout procédé de pulvérisation, de projection ou d'enduction, côté chair et/ou côté fleur.

Alternativement, ledit agent chimique est introduit lors d'une étape ultérieure, après picklage et prétannage.

25 L'agent chimique facilitant le remouillage est choisi, comme précisé ci-avant, dans le groupe constitué par les polyalcools, les condensats d'alcools gras sur oxyde d'éthylène et les condensats d'alkyl-phénols sur oxyde d'éthylène.

30 Les Inventeurs ont également déterminé qu'il était spécialement important, afin de permettre le remouillage et le dégraissage ultérieurs des peaux ainsi traitées, de leur incorporer un mélange de composé hygroscopique et d'émulsifiant ainsi qu'un cotensio-actif apte à favoriser la mise en micro-émulsion des graisses naturelles présentes dans la peau native, ceci afin d'en améliorer les qualités, la présentation et la valeur marchande.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C'est ainsi que, selon un mode de réalisation de la présente invention, on incorpore aux peaux une certaine quantité d'émulsifiant présentant une Balance hydrophile lipophile (H.L.B.) déterminée identique à la H.L.B. requise (R.H.L.B.) des matières grasses naturelles, avec addition d'un cotensio-actif en vue de permettre leur dispersion sous la forme de micro-émulsions lors des rinçages effectués à une température supérieure au point de fusion de ces matières grasses en présence de sels évitant le gonflement acide si nécessaire.

Outre le pouvoir émulsifiant des composés à activité de surface vis-à-vis des graisses dans des conditions opératoires d'acidité et/ou de salification, on communique ainsi aux peaux un bon pouvoir hygroscopique, des facilités de remouillage améliorées associées à des propriétés lubrifiantes, à des propriétés antifongiques et antibactériennes et à une absence de cristallisation.

Les proportions relatives préférentielles des composés à mettre en oeuvre sont les suivantes :

15	- Emulsifiant	30 à 70 %
	- Produit hygroscopique	20 à 60 %
	- Cotensio-actif	5 à 15 %
	- Fongicide ou bactéricide	1 à 10 %
	- Lubrifiant	5 à 15 %

Selon l'invention, les cotensio-actifs peuvent être définis comme des produits hydrophiles (alcools, glycols ou polyglycols, amines, aminoalcools par exemple) qui, ajoutés aux tensio-actifs, assurent l'obtention de micro-émulsions en augmentant leur H.L.B.

Les émulsifiants sont choisis parmi les composés oxyéthylénés résultant de la condensation d'oxyde d'éthylène ou d'oxyde de propylène sur les chaînes organiques, tels que octyl ou nonylphénol, polyols, alcools, à chaîne comprise entre C_8 et C_{18} , présentant une H.L.B. comprise entre 6 et 18 ou un mélange de deux ou plusieurs composés de ce type.

Le produit hygroscopique est choisi parmi les composés suivants : glycérol, polyglycérol, sorbitol, triméthylolpropane, polyéthylèneglycol seuls ou en mélange, sels alcalins ou alcalino-terreux hygroscopiques et déliquescents et notamment les chlorures de ce type.

Les fongicides et bactéricides sont de préférence des sels d'ammonium quaternaires tels que le chlorure de triméthyl cétyl ammonium ou tout autre sel

THIS PAGE BLANK (USPTO)

de ce type alliant des propriétés antiseptiques à des propriétés mouillantes.

Enfin, le lubrifiant est avantageusement choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques de chaîne comprise entre C_{15} et C_{30} .

Les mélanges de ces composés sont employés à raison de 0,5 à 6 % du poids des peaux en tripe, en fonction de leur nature, de l'état de sèche auquel on désire porter les peaux sous la forme blanc stabilisé sec ou dry-white, afin de permettre leur remouillage et/ou leur dégraissage dans les meilleures conditions.

Des compositions similaires peuvent d'ailleurs être ajoutées après remouillage sur les peaux après vidange du bain pour permettre leur dégraissage, si les quantités mises en oeuvre lors de la préparation du B.S.S. étaient insuffisantes.

La présente invention sera mieux comprise et ses avantages ressortiront bien des exemples suivants qui l'illustrent sans nullement la limiter.

Exemple 1 : Fabrication d'une peau Blanc Stabilisé Humide

On part de petites peaux (ovins, caprins) déchaulées à fond et confitées (tranche incolore à la phénolphtaléine).

On les soumet ensuite à un traitement dans les bains suivants (les pourcentages sont calculés sur le poids tripe). Tous les traitements se font dans le même appareil.

Picklage : on traite d'abord dans un bain renfermant :

eau froide 25 %

sel marin 5 %

Rotation 15 minutes.

On ajoute une résine acrylique type LEUKOTAN^R, commercialisée par ROHM et HAAS, à raison de 1 % (diluée dans 3 % d'eau)

Rotation 30 minutes

On ajoute 1,3 % d'acide sulfurique (dilué 1/10)

Rotation 45 minutes

On ajoute enfin 0,7 % de formiate de sodium

Rotation 3 heures

Le pH du bain est voisin de 3,2-3,3.

Stabilisation : on laisse reposer toute une nuit puis on ajoute 3,5 % de sulfate basique d'aluminium, 0,05 % d'un fongicide approprié, type BUSAN 30 L^R, commercialisé par BUCKMAN

Rotation 3 heures

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Enfin, on ajuste le pH du bain aux environs de 4,2 à l'aide de deux fois 0,5 % de bicarbonate de sodium.

Onessore enfin la peau "Blanc Stabilisé Humide" ainsi obtenue, qui renferme environ 60 % d'eau, 7 à 10 % de matières minérales et moins de 1 % d'oxyde d'aluminium, le taux de substance dermique s'élevant à 85-90 % du poids sec.

Les peaux ainsi obtenues peuvent être facilement triées et peuvent être stockées au moins six mois avant d'être soumises aux traitements ultérieurs de tannage et de finition.

Il faut toutefois noter que la quantité d'eau élevée qu'elles renferment les alourdit fortement et qu'elles sont difficiles à manipuler et à transporter.

Un essai de séchage de la peau obtenue dans l'exemple 1 conduit à une peau rigide et cassante qui est très difficile à stocker par empilement et qui, par ailleurs, n'est pas remouillable facilement.

Les exemples suivants illustrent différents modes de fabrication de peaux Blanc Stabilisé Sec (B.S.S.) à partir de peaux B.S.H.

Exemple 2

Préparation de B.S.S., sans dégraissage préalable de la peau ; ce procédé est plus particulièrement destiné aux matières premières contenant peu de matières grasses naturelles et facilement remouillables (croûtes de veau ou de bovin, peau d'épaisseur maximum 0,8 mm).

On part de peaux déchaulées complètement et éventuellement confitées (réaction incolore à la phénolphtaléine).

On les soumet ensuite à un traitement dans le bain préparé comme suit (les quantités de produits ajoutés sont évaluées en pourcentage du poids en tripe) :

a) préparation d'un bain d'eau (température 5 à 20°C) dans un foulon, une coudreuse ou tous autres appareils normalement utilisés en tannerie-mégisserie dont le volume est compris entre 20 et 100 % de la valeur du poids des peaux en tripe.

Dans ce bain, on ajoute une quantité d'agents minéraux solubles permettant d'obtenir une force ionique adaptée aux conditions optimales de l'acidification ou picklage des peaux :

Chlorure ou sulfate de sodium

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Chlorure ou sulfate de potassium

Chlorure de calcium

Mélange de sels acides, d'acides aromatiques ou aliphatiques.

Agitation des peaux dans ce bain durant 10 à 30 minutes.

- 5 b) acidification progressive par additions successives de quantités d'acides minéraux ou organiques préalablement dilués (acides sulfurique, chlorhydrique, acétique, formique) et de sels organiques solubles à caractère complexant (formiate de sodium, acétate de sodium, tartrate de sodium, citrate de sodium, sulfophtalate de sodium). Les quantités d'acides sont comprises, selon leur nature chimique, entre 0,5 et 5 % et celles d'agents complexants entre 0 et 10 %.

10 Les réactions entre les peaux et les produits chimiques incorporés dans le bain doivent permettre, après contact de 1 à 6 heures, d'obtenir des pH compris entre 2,0 et 4,0.

- 15 c) incorporation d'un agent de stabilisation à caractère faiblement tannant dont le constituant essentiel est un sel plus ou moins complexe résultant de la combinaison d'un acide minéral ou organique et d'aluminium.

20 Les quantités de produits de stabilisation mises en oeuvre ainsi que les conditions physicochimiques de la réaction (concentration, température, pH) doivent conduire à l'obtention d'un matériau stabilisé dont la température de rétraction est au minimum de 55°C et le pH situé entre 3,5 et 4,5.

Préparation

- Eau 16-18°C : 40 %

- Chlorure de sodium : 4 %

Rotation du foulon, 10 minutes

- 25 - Agent dispersant : 0,8 % (préparation acrylique) ou autres

Rotation du foulon, 20 minutes

- Acide sulfurique dilué 10 fois : 1 %

Rotation du foulon, 60 minutes

- Formiate de sodium : 0,6 %

- 30 Rotation du foulon, 4 heures

$3,1 < \text{pH bain} < 3,3$

- Sel complexe d'aluminium : 3 %

(contenant 10 % Al_2O_3)

Rotation du foulon, 3 heures

THIS PAGE BLANK (USPTO)

pour fixation par correction du pH pour avoir une valeur de 4,3-4,4 à l'aide de bicarbonate de sodium.

Stockage sur chevalet, 24 heures

Essorage sous faible pression (5×10^5 Pa)

Cet essorage n'est toutefois pas indispensable ; dans certains cas, la mise en pile ou un bon égouttage des peaux est suffisant.

A ce stade, on incorpore au matériau blanc stabilisé à l'état humide une préparation permettant à la fois un séchage sans effets secondaires du type migration de produits adjuvants ou recristallisations parasites, un excellent remouillage pour la peau remise en fabrication ultérieure et une préparation à l'opération de dégraissage indispensable à la réussite de la fabrication d'un cuir de qualité à partir du B.S.S.

La préparation contient un mélange :

- d'agents émulsifiants et mouillants du type non-ionique (produits d'oxyéthylation d'amines, d'amides, d'alkylphénols et d'alkylnaphtols, d'acides ou d'alcools gras) ;
- d'agents à caractère hygroscopique du type glycérol, glycol et/ou sorbitol ou d'alcools.

Recette de préparation

Octylphénol à 12 Moles d'oxyde d'éthylène : 60 parties

Glycérol : 30 parties

Hexylèneglycol : 10 parties

Les peaux amenées à l'état de blanc stabilisé humide sont foulonnées pendant 15 minutes avec une quantité de 4 % calculée par rapport au poids de la marchandise à traiter avec la préparation ci-dessus. Elles sont ensuite stockées 24 heures puis séchées.

Exemple 3 : Préparation de B.S.S., sans dégraissage de la peau ; ce procédé est plus particulièrement destiné aux matières premières à teneur moyenne en matières grasses naturelles (3 à 6 %), (caprins, veaux, taurillons).

On part de peaux déchaulées complètement et éventuellement confitées (réaction incolore à la phénolphthaléine).

Le déroulement des étapes a) et b) est identique à celui de l'exemple n° 2, de même que le déroulement de l'étape c).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Entre l'étape b) et l'étape c), et selon l'invention, on ajoute un composé de type huile de nourriture ou auxiliaire de nourriture à caractère cationique (dérivé hydroxyéthylé d'amines grasses) en quantités comprises entre 0,2 % et 1,5 %.

5 Exemple 4 : Préparation de B.S.S., sans dégraissage de la peau, plus particulièrement destinée aux matières premières à teneur élevée en matières grasses naturelles (supérieure à 6 %), (agneaux, moutons, métis, porcins).

Dans ce cas, on opère en un premier temps de façon similaire à celle de l'exemple n° 2, jusqu'aux stades du stockage et de l'essorage. A ce niveau, on
10 incorpore au matériau blanc stabilisé à l'état humide une préparation permettant à la fois un séchage sans effets secondaires du type migration de produits adjuvants ou recristallisations parasites, un excellent remouillage pour la peau remise en fabrication ultérieure et une préparation à l'opération de dégraissage indispensable à la réussite de la fabrication d'un cuir de qualité à partir du B.S.S.

15 La préparation renferme un mélange :

- d'agents émulsifiants ou mouillants du type non-ionique (produits d'oxyéthylation d'amines, d'amides, d'alkylphénols et d'alkynaphtols, d'acides ou d'alcools gras) ;

20 - d'agents à caractère hygroscopique du type glycérol, glycol ou sorbitol ou d'alcools.

Dans le présent exemple, ce mélange est le suivant :

Octylphénol à 12 Moles d'oxyde d'éthylène :..... 60 parties
Glycérol :.....30 parties
Butylglycol :10 parties

25 Les peaux amenées à l'état de blanc stabilisé humide sont foulonnées avec une quantité de 4 % de ce mélange, calculée par rapport au poids de la marchandise à traiter avec la préparation ci-dessus décrite, durant 15 minutes. Elles sont ensuite stockées 24 heures puis séchées comme dans l'exemple n° 2.

30 Exemple 5 : Préparation de B.S.S., avec dégraissage préalable de la peau, plus particulièrement destinée aux matières premières à teneur élevée en matières grasses naturelles.

Stade de départ

On part de peaux déchaulées complètement et, éventuellement, confitées (réaction incolore à la phénolphtaléine).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Les peaux sont tout d'abord foulonnées dans un bain tempéré contenant un émulateur et un solvant des matières grasses naturelles ou une préparation commerciale dont la composition est obtenue à partir de ces agents de base.

Pour des origines particulièrement grasses, le dégraissage s'effectue en deux, voire même trois étapes successives entrecoupées de rinçages.

Les peaux humides dégraissées sont alors égouttées puis on enchaîne selon un mode opératoire du type de celui de l'exemple n° 2.

Exemple 6 : Préparation de B.S.S., avec dégraissage préalable de la peau, plus particulièrement destinée aux matières premières à teneur élevée en matières grasses naturelles.

Stade de départ

On part de peaux décaulées complètement et, éventuellement, confitées (réaction incolore à la phénolphthaléine).

Les peaux sont tout d'abord foulonnées dans un bain tempéré contenant un émulateur et un solvant des matières grasses naturelles ou une préparation commerciale dont la composition est obtenue à partir de ces agents de base.

Pour des origines particulièrement grasses, le dégraissage s'effectue en deux, voire même trois étapes successives entrecoupées de rinçages.

Les peaux humides dégraissées sont alors égouttées.

Puis les peaux subissent l'opération de picklage et de prétannage ; à ce stade, le bain est vidé. Sur ces peaux bien égouttées, on introduit alors 3 à 4 % (en fonction de la teneur en matières grasses des peaux) d'une préparation renfermant un mélange d'émulsifiants de type non ionique (produits d'oxyéthylénation d'amines, d'amides, d'alkylphénols, et/ou d'alkylnaphtols, d'acides gras ou d'alcools gras) et de tensio-actifs (amino-alcools, alcools, glycols).

Dans le présent exemple, le mélange est le suivant :

Alkylphénol à 10 Moles d'oxyde d'éthylène..... 95 parties

Butanol..... 5 parties

Après agitation de trente minutes, on effectue deux rinçages successifs des peaux, à l'eau chaude ou à la saumure, (30 à 45°C) : 50 à 100 % du poids des peaux pendant trente à quarante-cinq minutes.

Après dégraissage, le bain est vidé et l'on applique sur les peaux la préparation utilisée dans l'exemple 4, en utilisant 2 à 3 % seulement de la composition décrite. Les peaux sont ensuite stockées et séchées selon le mode

THIS PAGE BLANK (USPTO)

opératoire décrit dans l'exemple 2.

Les peaux B.S.S. obtenues par mise en oeuvre des procédés décrits dans les exemples 2 à 6 conservent un taux d'humidité d'environ 18 à 20 % qui leur permet de s'intégrer facilement dans le cycle des fabrications postérieures. Elles se remouillent facilement en moins d'une heure. On dispose donc, après le stade du picklage, d'une peau biologiquement conservée, avec tous les avantages décrits ci-avant.

Le procédé selon l'invention s'applique à la préparation des B.S.H. et B.S.S. de toutes peaux épilées ou non, telles que bovins, ovins, caprins, porcs, reptiles, oiseaux, poissons, batraciens, sauvagines.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Les réalisations de l'invention, au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définies comme il suit:

1. Peaux claires biologiquement stabilisées et non tannées, caractérisées en ce que, totalement exemptes de chrome, elles présentent une teneur en humidité se situant entre 15 et 20%, une teneur maximum en matières minérales de 1 à 12%, une teneur en oxyde d'aluminium de $0,7 \pm 0,2\%$, en ce que leur pH se situe aux environs de 4,0, en ce que leur taux de substance dermique se situe à environ $85 \pm 3\%$ et en ce qu'elles sont capables de se remouiller en moins d'une heure.
2. Peaux selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles renferment une teneur en dérivés acryliques d'environ 2%.
3. Peaux selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles renferment une faible quantité d'un produit choisi dans le groupe constitué par les polyalcools, les condensats d'alcools gras sur oxyde d'éthylène et les condensats d'alkyl-phénols sur oxyde d'éthylène.
4. Peaux selon la revendication 2, caractérisées en ce qu'elles renferment une faible quantité d'un produit choisi dans le groupe constitué par les polyalcools, les condensats d'alcools gras sur oxyde d'éthylène et les condensats d'alkyl-phénols sur oxyde d'éthylène.
5. Procédé d'obtention des peaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 du type consistant à soumettre les peaux totalement décaulées et confitées à un traitement de picklage en présence ou non de résine

THIS PAGE BLANK (USPTO)

acrylique, puis après repos, à un traitement de prêtannage à l'aide de sels d'aluminium, caractérisé en ce que l'on introduit dans une phase quelconque du traitement un agent chimique facilitant le remouillage et permettant à la peau de conserver, après séchage, une humidité résiduelle voisine de 20%, et en ce que l'on soumet la peau ainsi traitée à un séchage.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'agent chimique facilitant le remouillage est introduit dans l'étape de picklage.

7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'agent chimique facilitant le remouillage est introduit dans l'étape de prêtannage.

8. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'agent chimique facilitant le remouillage est introduit lors d'une étape ultérieure du procédé, après picklage et prêtannage.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que l'agent chimique facilitant le remouillage est introduit en ce que l'agent chimique facilitant le remouillage est choisi dans le groupe constitué par les polyalcools, les condensats d'alcools gras sur oxyde d'éthylène et les condensats d'alkyl-phénols sur oxyde d'éthylène.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que l'agent chimique facilitant le remouillage est introduit dans une phase du traitement à raison de 1 à 10% en poids.

A
A

THIS PAGE BLANK (USPTO)

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé en ce qu'il consiste à incorporer aux peaux une certaine quantité d'émulsifiant présentant une Balance hydrophile lipophile (H.L.B.) déterminée identique à la H.L.B. requise (R.H.L.B.) des matières grasses naturelles, avec addition d'un cotensio-actif en vue de permettre leur dispersion sous la forme de micro-émulsions lors des rinçages effectués à une température supérieure au point de fusion de ces matières grasses en présence de sels évitant le gonflement acide si nécessaire.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que les proportions relatives des composés à mettre en oeuvre sont les suivantes:

- Emulsifiant	30 à 70%
- Produit hygroscopique	20 à 60%
- Cotensio-actifs	5 à 15%
- Fongicide ou bactéricide	1 à 10%
- Lubrifiant	5 à 15%.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que les émulsifiants sont choisis parmi les composés oxyéthylénés résultant de la condensation d'oxyde d'éthylène ou d'oxyde de propylène sur les chaînes organiques, tels que octyl ou nonylphénol, polyols, alcools, à chaîne comprise entre C_8 et C_{18} , présentant une H.L.B. comprise entre 6 et 18 ou un mélange de deux ou plusieurs composés de ce type.

14. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le produit hygroscopique est choisi parmi les composés suivants: glycérol, polyglycérol, sorbitol, triméthylolpropane, polyéthylèneglycol seuls ou en mélange, sels alcalins ou alcalino-terreux hygroscopiques et

THIS PAGE BLANK (USPTO)

déliquescents.

15. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le cotensio-actif est choisi parmi les alcools, les amines, les glycols, les amino-alcools.

16. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le produit fongicide et bactéricide est choisi parmi les sels d'ammonium quaternaire du type chlorure de triméthyl cétylammonium.

17. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le lubrifiant est choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques de chaîne comprise entre C_{15} et C_{30} .

18. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le mélange des différents composés est introduit à raison de 0,5 à 6% en poids du poids des peaux en tripe.

19. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'agent chimique facilitant le remouillage est choisi dans le groupe constitué par les polyalcools, les condensats d'alcools gras sur oxyde d'éthylène et les condensats d'alkyl-phénols sur oxyde d'éthylène.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 17, caractérisé en ce que le mélange des différents composés est introduit à raison de 0,5 à 6% en poids du poids des peaux en tripe.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 17, caractérisé en ce que l'agent chimique

THIS PAGE BLANK (USPTO)

facilitant le remouillage est choisi dans le groupe constitué par les polyalcools, les condensats d'alcools gras sur oxyde d'éthylène et les condensats d'alkyl-phénols sur oxyde d'éthylène.

22. Application du procédé selon la revendication 11, au dégraissage des peaux picklées et/ou prêtannées avec rinçage à la saumure ou à l'eau chaude à une température supérieure à 20°C.

23. Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 19, au dégraissage des peaux picklées et/ou prêtannées avec rinçage à la saumure ou à l'eau chaude à une température supérieure à 20°C.

24. Application du procédé selon la revendication 11, à toutes peaux épilées ou non, telles que bovins, ovins, caprins, porcs, reptiles, oiseaux, poissons, batraciens, sauvagines.

25. Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 19, à toutes peaux épilées ou non, telles que bovins, ovins, caprins, porcs, reptiles, oiseaux, poissons, batraciens, sauvagines.



THIS PAGE BLANK (USPTO)